

PAT-NO: JP363166957A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63166957 A
TITLE: SURFACE COATED STEEL PRODUCT
PUBN-DATE: July 11, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
OMURA, TOSHIO
CHIBA, YUJI
ICHIMURA, HIROSHI
IKENAGA, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
SUMITOMO METAL MINING CO LTDN/A

APPL-NO: JP61313464
APPL-DATE: December 27, 1986

INT-CL (IPC): C23C012/00

US-CL-CURRENT: 428/469, 428/698

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a surface treated steel product whose hard layer has superior adhesion and wear resistance by forming a first diffusion layer contg. N or C in the form of solid soln. in the surface of a steel base material and by further forming a second diffusion layer of a specified metal and a hard layer of the carbide, nitride or carbonitride of the specified metal in order.

CONSTITUTION: A first diffusion layer contg. N or C in the form of solid soln. is formed in the surface of the base material of a steel product to 20~200µm thickness by a molten salt process, a gas process or an ion process. A second diffusion layer of a group IVa metal such as Ti, Zr or Hf or a group Va metal such as V, Nb or Ta is then formed to 0.5~2µm thickness by ion implantation, ion bombardment or other method so that the concn. is gradually increased upward from the first diffusion layer side. A hard layer of a hard substance such as the carbide, nitride or carbonitride of the group IVa or Va metal is finally formed on the second diffusion layer to 0.5~10µm thickness by vapor deposition, sputtering or other method.

*2 layers
all cont. N or C
w/grading*
*2nd 0.5-2µm ← graded
1st 20-200µm solid soln
diff*
*Ti V
Zr Nb
Hf Ta*

COPYRIGHT: (C) 1988, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-166957

⑤ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月11日

C 23 C 12/00

6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 表面被覆鋼製品

⑯ 特 願 昭61-313464

⑰ 出 願 昭61(1986)12月27日

⑱ 発 明 者 大 村 敏 夫 千葉県市川市中国分3-18-35

⑲ 発 明 者 千 葉 祐 二 千葉県市川市中国分3-18-35

⑳ 発 明 者 市 村 博 司 千葉県市川市中国分3-18-35

㉑ 発 明 者 池 永 勝 神奈川県大和市下鶴間字丁1号3860 日本コーティングセンター株式会社内

㉒ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

表面被覆鋼製品

2. 特許請求の範囲

鋼系金属母材のみからなる基部と；前記と同一の鋼系金属母材中に窒素および炭素の少なくとも1種が拡散してなり、前記鋼系金属母材のみからなる基部の上に形成された第1拡散層と；前記と同一の鋼系金属母材中に、窒素および炭素の少なくとも1種並びに周期律表IV a族およびV a族の金属から選ばれる少なくとも1種が拡散してなり、前記第1拡散層上に形成された第2拡散層と；周期律表IV a族およびV a族から選ばれる金属の炭化物、窒化物および炭窒化物の少なくとも1種からなり、前記第2拡散層上に形成された硬質被膜とを有する表面被覆鋼製品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は表面被覆鋼製品に関し、特に、表面に設けられた硬質被膜の密着性が高いため耐久性に

優れる表面被覆鋼製品に関する。

〔従来の技術〕

工具や金型などの鋼製品の表面を改質したものとしては、表面に窒素および／または炭素を拡散させて表面を硬化した製品および表面に例えば、周期律表IV a族またはV a族の金属の窒化物、炭化物または炭窒化物からなる硬質被膜を形成してなる鋼製品が知られている。しかし、前者の表面硬化させたものは、耐熱性、耐摩耗性が不十分であり、一方、後者の表面に硬質被膜を形成した場合には、これらの被膜は脆弱で、剥離が生じ易く、一度このような剥離が生じると柔らかい下地の摩耗が進行するという問題点がある。

そこで、特開昭58-64377号公報には、上記2方法の複合による改良が提案されている、該公報には、高速度工具鋼あるいは合金工具鋼の母材の表面に形成した窒化層、炭化層、あるいは炭窒化層の上にIV a族元素あるいはV a族元素の炭化物、窒化物、あるいは炭窒化物の1種または2種以上の被覆層を設けたことを特徴とする表面被覆工具

が記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記公開公報に記載の工具は、使用時に外側の硬質被膜の剥離が生じ易く、工具の寿命としては、表面硬化処理だけを行なったものと大差なく、硬質被膜の効果は、ほとんどないという問題がある。

これは、鋼母材表面に窒素や炭素を拡散した表面硬化層と硬質被膜との密着性が低いためであるが、この原因として、(1) 金属としての性質が強い表面硬化層とセラミックスとしての性質を有する硬質被膜が接合した界面では硬度や熱膨張率などの物性値が急激に変化し界面に大きな歪が集中すること、(2) 窒素や炭素の拡散によって鋼母材表面を硬化する際に、表面近傍では窒素や炭素と母材の金属成分とが、例えば $Fe_{1-x}N_x$ の ϵ 相、 Fe_3N の γ 相等の化合物を生成し、これらが硬質被膜の密着性を低下させることが挙げられる。

そこで、本発明の目的は、硬質被膜の密着性が高く、耐摩耗性が求められる用途においても高い

耐久性を示す表面被覆鋼製品を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記の目的を達成し得るものとして、鋼系金属母材のみからなる基部と；前記と同一の鋼系金属母材中に窒素および炭素の少なくとも1種が拡散してなり、前記鋼系金属母材のみからなる基部の上に形成された第1拡散層と；前記と同一の鋼系金属母材中に、窒素および炭素の少なくとも1種並びに周期律表IV a族およびV a族の金属から選ばれる少なくとも1種が拡散してなり、前記第1拡散層上に形成された第2拡散層と；周期律表IV a族およびV a族の金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物および炭窒化物の少なくとも1種からなり、前記第2拡散層上に形成された硬質被膜とを有する表面被覆鋼製品を提供するものである。

本発明の鋼製品に用いられる鋼系母材としては、例えば、S15Cなどの肌焼鋼、S45Cなどの構造用鋼、SUP10などのバネ鋼、SUJ2などの軸受鋼、SACM1な

どの窒化鋼、SKD6などの熱間加工用工具鋼、SKD11などの冷間加工用工具鋼、SKH51などの高速度鋼、SUS310Sなどの耐熱鋼、SUS410などの耐食耐酸鋼などが挙げられる。

鋼系金属母材からなる基部の上に形成される第1拡散層は、基部と同一の鋼系金属母材中に炭素および/または窒素が拡散されてなるもので、炭素や窒素は母材中に固溶した状態で存在する。

この第1拡散層中には、その隣接層である第2拡散層との界面近傍を含めて、炭素や窒素は金属成分との化合物、即ち炭化物や窒化物としては存在しない。炭素や窒素は母材中に均一濃度で拡散していることは必ずしも必要はなく、後記する製造方法の例によると、得られる鋼製品の表面に近い側で濃度が高く、基部側で低い状態である。この第1拡散層の厚さは、約10~300 μ mが好ましく、特に20~200 μ mが好ましい。

第1拡散層の上に形成される第2拡散層は、硬質被膜と第1拡散層の間にあって、両者を強固に接合する働きをするものである。この第2拡散層

中に拡散されているIV a族およびV a族の金属は、濃度が硬質被膜側で高く第1拡散層側で低い状態で傾斜していることが望ましい。このようにIV a族、V a族金属の濃度が傾斜していると、第2拡散層の上部(硬質被膜に近い側)はIV a族、V a族金属に富むため硬質被膜との親和性が高く、界面における諸物性値の変化は緩やかで強固な接合がもたらされる。

これらIV a族金属もしくはV a族金属は炭素および窒素との親和性が大いため、これらの金属の一部は拡散している炭素や窒素と反応して、硬質被膜と類似した化合物を形成し、この化合物相が分散した状態となっていると考えられる。これにより、第2拡散層と硬質被膜との間の界面は諸物性値の変化が一層少ないものとなり、強固な接合に寄与しているものと推測される。また、第2拡散層の下部は、IV a族やV a族の金属濃度が低下してゆき、次第に第1拡散層へ移行してゆく形となるため、両拡散層は一体的で強固であり、この間で剥離などが生じることはない。

この第2拡散層の厚さは、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

次に、本発明の表面被覆製品の製法例を説明する。

母材中に窒素および/または炭素を拡散してなる第1拡散層を形成するには、公知の方法を利用することができ、例えば、熔融塩を用いる方法、ガスを用いる方法、あるいはイオンを用いる方法のいずれでもよい。

熔融塩を用いる方法は、一般には塩浴窒化あるいは浸炭法といわれるもので、 XCN 、 XCNO 、 X_2CO 、(ここでXはアルカリ金属)で示される化合物の熔融浴中に被処理物を浸して、これら化合物が分解して生じた炭素や窒素を被処理物中に拡散させるものである。ガスを用いる方法は、一般にガス窒化および浸炭、あるいはガス軟窒化および浸炭といわれるもので、 NH_3 や CO などの気相中に被処理物を入れて加熱し、これらガスの熱分解により生じた炭素や窒素を被処理物中に拡散させるものである。

るイオンプレーティング装置内でも実施できるため、効率的である。イオンプレーティング装置によるイオンボンバードメント処理は、公知のイオンプレーティング装置すなわち金属を蒸発させる手段、蒸発した金属をイオン化する手段、イオン化した金属を電界により加速する手段、および反応性ガスを導入する手段より成るイオンプレーティング装置を用いて、金属の蒸発、イオン化、加速を行ない、高エネルギーを持った金属イオンを被処理物表面に衝突させる方法である。このような金属を蒸発させる手段としては、イオンプレーティング装置に備わった公知の抵抗加熱や電子銃加熱などのどれでも良く、蒸発した金属のイオン化についても、公知のアーク放電、グロー放電、高周波放電、およびイオン化電極を用いる方法やホロカソード法などのいずれでも良い。ここで、特にアーク放電型のイオンプレーティング方式は金属の蒸発とイオン化を同時に行なう方式であり、他の方式に比べて金属のイオン化効率が高いので、本発明のイオンボンバードメント処理に適した方

イオンを用いる方法は、一般にイオン窒化あるいは浸炭といわれるもので、 NH_3 や炭化水素ガス中で被処理物と装置容器壁との間に直流電圧を印加し、グロー放電を起させてこれらのガスを分解、イオン化し、生じた炭素イオンあるいは窒素イオンを電界により被処理物に衝突させる方法である。これらの方法で、被処理物として、所定の鋼系金属母材からなる基材を使用すれば、基部が母材のままで表面が前記第1拡散層に転化した中間製品が得られる。

次に、母材中に窒素および/または炭素の他にIVa族金属およびVa族金属の少なくとも1種を拡散してなる第2拡散層を形成する方法としては、例えば、金属蒸気の高い運動エネルギーを持たせられるイオン注入やイオンボンバードメントなどにより、上記金属の蒸気をイオン化して電界により加速してこれら金属成分を前記第1拡散層を形成した中間製品の表面に打ち込む方法が好ましい。

この中で特にイオンボンバードメントによる方法は、後の硬質被膜の形成にも用いることができ

式である。イオン化した金属を加速する電界については、電圧の値として好ましくは100Vから2000V、特に好ましくは200Vから1500Vの値とする。

ボンバードメント処理中の雰囲気としては原則としては反応性ガスを用いない高真空下で行なうが、場合によっては、 10^{-4} Torrから10Torrの圧力の雰囲気ガス下で行なっても良い。この雰囲気ガスの種類としては、He、Ne、Ar、 N_2 、 H_2 あるいは炭化水素などの1つもしくは2つ以上の混合ガスでもよい。これらの雰囲気ガスを用いると、加速用の電界によるグロー放電によって雰囲気ガスもイオン化し金属イオンとともに被処理物表面に衝突するが、このことは、何ら差しつかえない。

以上の方法によって形成される第2拡散層の厚さは処理時間の調整により制御でき、第2拡散層は被処理物の表面においてIVa族金属および/またはVa族金属の濃度が高く、深部へ向ってその濃度が低下して終には第1拡散層へ移行してゆく理想的な状態で形成される。

前記第1拡散層の形成の際に、第1拡散層の表

面近傍に前述した ϵ 相、 γ 相等の化合物相が形成され、また第1拡散層形成後に被処理物を空気に触れさせると中間製品表面に黒化膜が形成されることがあるが、上記のイオン注入法やイオンボンバードメント法によって第2拡散層を形成すると、第2拡散層の生成とともに化合物相や黒化膜がスパッタリングされて除去される。

第2拡散層の上に形成される硬質被膜は、周期律表IVa族金属および/またはVa族金属の炭化物、窒化物および炭窒化物から選ばれる1種または2種以上からなるものであり、単一層で形成されてもよく、また2以上の層で形成されてもよい。使用されるIVa族金属としては、Ti、Zr、Hfが、またVa族金属としては、V、Nb、Taが挙げられる。この硬質被膜の厚さは、0.5~10 μm が好ましく、特に1~5 μm が好ましい。

硬質被膜は、公知の反応性ガス(この場合、例えば、 N_2 、炭化水素類)を用いた蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、あるいはCVD法などで行なえるが、特にイオンプレーティング法

は前記したように第2拡散層の形成にも使用できるため効率的である。

イオンプレーティング装置にて硬質被膜を形成する方法としては、前記したイオンボンバードメント処理における4つの手段の内、イオン化した金属を電界により加速する手段および反応性ガスを導入する手段とが相違するが、他の金属を蒸発させる手段、蒸発した金属をイオン化する手段は同じである。すなわち、イオン化した金属を加速する電界としては、電圧の値として50Vから700Vが好ましく、さらに好ましくは100Vから500Vの値とする。

反応性ガスとしては、イオンプレーティング法にて炭化物や窒化物を生成させるための反応性ガス、すなわち N_2 、 NH_3 、炭化水素類、あるいは炭素と窒素を含んだ有機化合物、たとえばトリメチルアミン等が挙げられる。反応性ガスの圧力は、用いる反応性ガスの種類により異なるが、一般に 10^{-2} Torrから10Torrでよい。

本発明の表面被覆鋼製品における硬質被膜の密

着性の評価方法として、スイス時計研究所(LSRH: LABORATOIRE SUISSE DE RECHERCHES HORLOGERES)により考案されたスクラッチテスターによる評価方法がある。これは、硬質被膜の上を、荷重を連続的に変化できるダイヤモンド圧着子で引っかき、硬質被膜が破壊するに至る荷重(臨界荷重)の大きさによって密着性の尺度とするものである。

本発明の表面被覆鋼製品の種類としては、例えば、ドリル、エンドミル、リーマ、バイト、タップ、ダイス、フライス等の切削工具、プレス成形用、鍛造用、プラスチック成形用、ダイカスト用、ガラス用、粉末冶金用等の金型類、クランク軸、カム軸、歯車、ローラー、ピストンリング、バルブシート等の機械部品等が挙げられる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。
実施例1

高速度工具鋼SKH-51(JIS G 4403)の材質で、直径25mm、長さ50mmのシリンダ状部材(基材)を、処理温度570℃、ガス組成 $\text{N}_2/\text{H}_2=1$ 、全圧6Torrの条

件下5時間、イオン窒化法により処理し表面に窒素を拡散させた(中間製品)。装置から取り出した部材の表面は黒化膜で覆われていた。この中間製品について断面観察(光学顕微鏡写真、400倍)を行なったところ、最表面のごく薄い黒化膜の下に化合物相の存在が認められた(第2図)。X線回折により Fe_3N 、 Fe_4N よりなる ϵ 相を確認した。

上記中間製品を、次にアーク放電型イオンプレーティング装置にて、10Torrの真空下、バイアス電圧1000Vでチタンイオンによるボンバードメント処理を2分間行なった後、バイアス電圧を400Vに下げ、反応性ガスとして窒素を 10^{-2} Torr導入して窒化チタンの被覆を2 μm 形成させ、本発明の表面被覆鋼材を得た。中間製品は黒化膜で覆われていたにもかかわらず、剥離の無い均一な窒化チタンの被覆が得られた。

得られた被覆鋼材の断面観察(光学顕微鏡写真、400倍)を行なったところ、窒化チタンの被膜の下には ϵ 相の存在は認められなかった(第1図)。

また、この断面試料について、表面からの距離

についての荷重500gでのビッカース硬度分布を測定したところ、第3図に示す結果が得られた。この硬度分布により窒素が約200 μm の深さまで拡散していることが推察される。

上記被覆鋼材について、さらに二次イオン質量分析(SIMS)法にて、表面近傍でのTiおよびFeの分布を測定したところ、第4図に実線で示す結果が得られた。

また、硬質被膜(TiN)と第2拡散層(Ti, Nが拡散)との界面は、Feの濃度の減衰曲線の直線部分を延長して検出限界と交わった位置と推定した。また、第2拡散層の深さ(第1拡散層との境界)についても同様にTiの濃度の減衰曲線の直線部分を延長して検出限界と交わった位置と推定した。これにより本実施例の被覆鋼材は第1拡散層の厚さが約200 μm 、第2拡散層の厚さが1.5 μm 、そして硬質被覆の厚さが2 μm であることがわかった。

また、上記被覆鋼材について、前述のスクラッチテスターにて硬質被覆の密着性を評価したところ、臨界荷重は45Nであった。

に断面観察したところ、 α 相の存在が認められた。

また、スクラッチテスターにて臨界荷重を測定したところ30Nであった。

実施例2

高速度工具鋼SKH-51の材質の12mm径のエンドミル(基材)をイオン窒化装置にて処理温度500℃、ガス組成 $\text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1 : 5 : 4$ 、全圧40Torrで15分イオン窒化法により処理して表面に窒素を拡散させ中間製品を得た。

この中間製品について、イオンブレーティング装置にて、実施例1と同様にチタンイオンによるボンバードメント処理を行なった後、窒化チタンの被覆を厚さ2 μm に形成した。

比較例2

チタンイオンによるボンバードメント処理の代わりに、比較例1と同様のガスイオンによるボンバードメントを行なった以外は実施例2と同様に被覆を形成した。

実施例2、比較例2で用いた基材、イオン窒化法で得られた中間製品および最終製品である各エ

本実施例で用いた基材、得られた中間製品および被覆鋼材について、荷重25gでのビッカース硬度を測定した結果を表1に示す。これより、中間製品では表面に黒化膜が生じていたが、得られた最終製品である本発明の被覆鋼材は硬質被覆が良好に密着し高い耐久性を有することがわかる。

表 1

試料	処 理	ビッカース硬度
基 材	未処理	800
中間製品	窒化処理	1400
被覆鋼材	窒化後窒化チタン被覆	1800

比較例1

アーク放電型イオンブレーティング装置内でチタン蒸発源は点火しない状態で、Arガスを 10^{-2} Torr導入し、バイアス電圧1000Vにてガスイオンによるボンバードメント処理を10分間行なった以外は実施例1と同様にして窒化チタンの被覆を形成した。得られた被覆鋼材の被膜には部分的に剥離が生じていた。この被覆鋼材を実施例1と同様

エンドミルについて次の条件で切削試験を行なった。

被 削 材：高ケイ素球状黒鉛鋳鉄。

切削速度：25.6m/min、切り込み：1mm。

送 り：38mm/rev。

この切削試験で得られた逃げ面摩耗と切削長さの関係を図5に示す。ここで逃げ面摩耗が0.3mmとなった時点を利用の寿命とすると、実施例2の表面被覆エンドミルは比較例2の表面被覆エンドミルに比べて外挿により約2倍の寿命となることが推定される。

〔発明の効果〕

以上の実施例から明らかなように、本発明の表面被覆鋼製品は硬質被覆と母材表面の硬化層との密着性が優れているため、各種工具等の耐摩耗性などが要求される場合でも高い耐久性を示し、長寿命である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた表面被覆鋼材の表面部の金属組織を示す断面の光学顕微鏡写真($\times 400$)である。

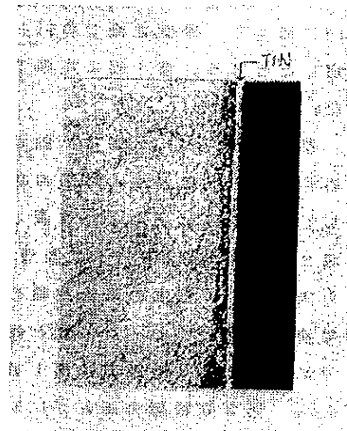
第2図は、実施例1における中間製品についての第1図と同様の金属組織を示す光学顕微鏡写真($\times 400$)である。

第3図は実施例1の表面被覆鋼材の断面硬度分布を示す。

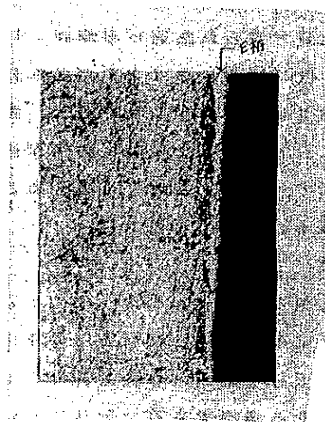
第4図は実施例の表面被覆鋼材の表面部におけるTiとFeの濃度分布を示す。

第5図は、実施例2、比較例2の各種エンドミルについての切削試験の結果を示す。

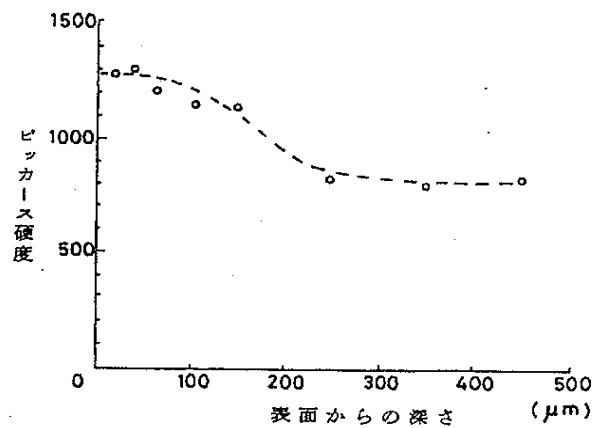
代理人 井理士 岩見谷 周志



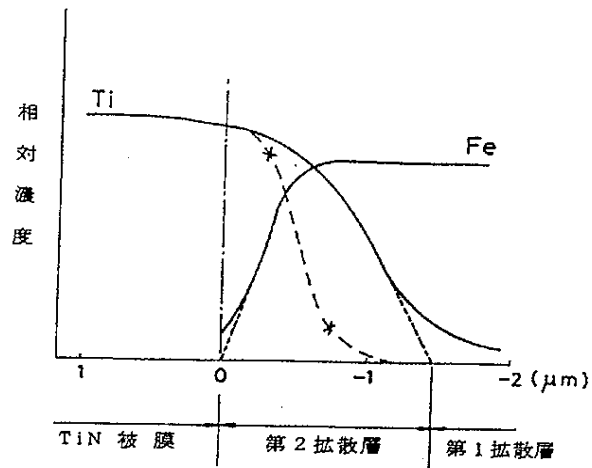
第1図



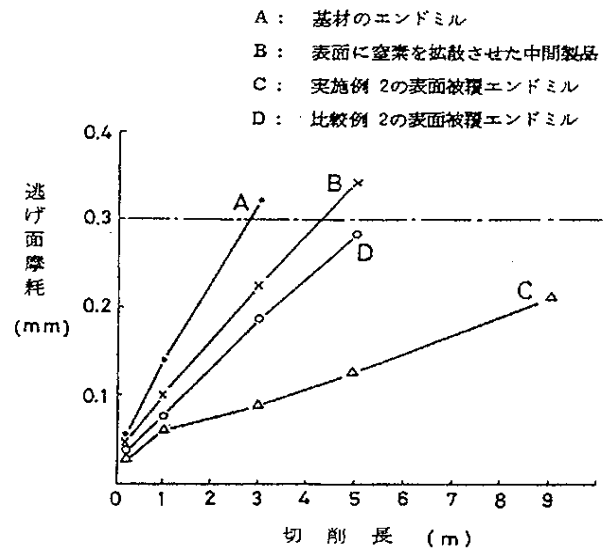
第2図



第3図



第 4 図



第 5 図